

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192643

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/10  
// C08F 14/22  
C08L 27/16  
C09J127/20

(21)Application number : 2000-001045

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 06.01.2000

(72)Inventor : KOBIKI KAZUHIKO  
MIYASHIRO HIROKI

## (54) SEAL FOR SEMICONDUCTOR-MANUFACTURING APPARATUS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the seal for semiconductor-manufacturing apparatus, excellent in oxygen plasma-resistant characteristics, gas-permeability and sealing properties.

SOLUTION: This seal for the semiconductor-manufacturing apparatus is characterized in that 40-150 pts.wt. barium sulfate is compounded with 100 pts.wt. vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer and/or vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer while regulating the amount of inorganic materials except the barium sulfate so as to be  $\leq 1$  pts.wt. to provide a composition, and the resultant composition is cross-linked by an organic peroxide. The seal for the semiconductor-manufacturing apparatus is also obtained by compounding 0.5-30 pts.wt. tetrafluoroethylene resin with the before composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)  
BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-192643

(P 2001-192643 A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001. 7. 17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 09 K	3/10	C 09 K	3/10
			M 4H017
			Q 4J002
// C 08 F	14/22	C 08 F	14/22
C 08 L	27/16	C 08 L	27/16
C 09 J	127/20	C 09 J	127/20
審査請求 未請求 請求項の数 2		O L	(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-1045 (P2000-1045)

(22) 出願日 平成12年1月6日 (2000. 1. 6)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 木挽 一彦

和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

(72) 発明者 宮代 浩己

和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体製造装置用シール

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐酸素プラズマ特性、ガス透過性、シール性に優れた半導体製造装置用シールを提供することである。

【解決手段】 上記課題は、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体 100重量部に対して、硫酸バリウム 40～150重量部を配合し、かつ硫酸バリウム以外の無機物を 1重量部以下にせしめた組成物を有機過酸化物にて架橋したことを特徴とする半導体製造装置用シールによって解決される。また、この組成物に対し、さらに四フッ化エチレン樹脂 0.5～30重量部を配合してなる半導体製造装置用シールによって解決される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン共重合体 100 重量部に対して、硫酸バリウム 40～150 重量部を配合し、かつ硫酸バリウム以外の無機物を 1 重量部以下にせしめた組成物を有機過酸化物にて架橋したことを特徴とする半導体製造装置用シール。

【請求項 2】 フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン共重合体 100 重量部に対して、さらに四フッ化エチレン樹脂 0.5～30 重量部を配合してなる特許請求の範囲第 1 項記載の半導体製造装置用シール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造装置用シールに関し、さらに詳しくは、耐酸素プラズマ性に優れた半導体製造装置用シールに関する。

## 【0002】

【従来技術】半導体製造装置用シールは、半導体の基板であるシリコンウエハー等の表面にエッチング、あるいは薄膜を形成させるなどの処理をするための加工室等に用いられるシールとして適用され、このシールには、耐熱性、低ガス透過性の他、シール使用時にプラズマにより劣化し、塵となって半導体基板へ汚染しないことが要求されている。

【0003】従来の半導体製造装置用シールに用いられるエラストマーとしては、フッ素系エラストマー、シリコン系エラストマーがある。フッ素エラストマーは、通常、ポリオール架橋剤やアミン架橋剤が配合され、さらに通常は架橋を効率的に行う目的で酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化鉛系等の重金属を含む無機系の受酸剤が配合される。また、引張強さ、伸び率、及び圧縮永久歪み特性を向上させるために、補強剤としてカーボンブラックなどが配合される。

【0004】これらのシールは、シリコンウエハーへのエッチング処理時等には、酸素雰囲気下でプラズマ処理条件下にされるので、換言すると、酸素ガスが励起された状態にさらされるため、劣化しやすく脆くなり、シール劣化物が飛散してシリコンウエハーを汚染する等の問題があり、微細な異物混入を極端に嫌う半導体の製造装置用シールに適用するには十分な特性を有しているとは言えなかった。

【0005】このような問題を解決するシールとして、フッ素エラストマー 100 重量部に対して、シリカ 1～50 重量部を配合し、金属化合物、カーボンを低減させた組成物を有機過酸化物にて加硫したシールがある（特開平 6-302527）。

【0006】しかしながら、この組成物を用いたシール

であっても、圧縮永久歪みが大きく、またプラズマ照射条件下でのシールの重量減少も大きく、すなわちシールからの発塵により半導体製造装置内部を汚染する問題が依然あり、また半導体製造装置用シールに適用する場合には、シールとしての寿命が短いという問題もあった。

【0007】また、耐オゾン性フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン共重合体を有機過酸化物にて加硫したシールがある（特開平 8-151450）。しかしながら、この組成物を用いたシールであっても、半導体製造装置に適用しうだけの圧縮永久歪み特性がないという問題が依然あった。また、プラズマ照射条件下という過酷使用条件下では、シールとしての寿命が短いという問題もあった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐酸素プラズマ性、ガス透過性、圧縮永久歪み特性に優れた半導体製造装置用シールを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン共重合体 100 重量部に対して、硫酸バリウム 40～100 重量部を配合し、かつ硫酸バリウム以外の無機物を 1 重量部以下にせしめた組成物を有機過酸化物にて架橋したことを特徴とする半導体製造装置用シールによって解決される。また、この組成物に対し、さらに四フッ化エチレン樹脂 0.5～30 重量部を配合してなる半導体製造装置用シールによって解決される。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、または、及びフッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン共重合体を用いる。これらの材料は、公知の材料を用いることができ、また単独で用いてもよく、また併用してもよいが、圧縮永久歪み、及びガス透過性の点から フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体を用いる方が好ましい。

【0011】硫酸バリウムは、共重合体 100 重量部に対して、40～150 重量部を配合する。40 重量部よりも少なければ、耐酸素プラズマ性に劣り、150 重量部を越えるとシール性能が低下する。したがって、好ましくは、50～120 重量部、より好ましくは 60～110 重量部である。

【0012】また、本発明では有機過酸化物にて架橋する必要がある。一般的に加硫方法としては、有機過酸化物加硫、アミン加硫、ポリオール加硫などがある。アミン加硫、ポリオール加硫などでは受酸剤として金属酸化物が用いられる。この金属酸化物が半導体製造装置に用

いられるシールに配合されているとプラズマ照射によって、当該シールの有機物が劣化し、シール材中の無機物が露出して、その微細無機物が半導体製造装置に飛散し、半導体製造装置内部を汚染するという問題が生じる場合がある。しかし、有機過酸化化物加硫ではこれら受酸剤を必要としないため半導体製造装置内部を汚染するという問題を解決することができる。そのためには有機過酸化化物にて架橋し、かつ硫酸バリウム以外の無機物を1重量部以下にせしめなければならない。特定のふっ素エラストマーに対して、硫酸バリウムを大量に配合し、有機過酸化化物にて架橋することにより、ふっ素エラストマーをプラズマから保護する、すなわち、遮蔽効果が生じ耐プラズマ性が向上するのである。

【0013】有機過酸化化物としては、公知のものが適用でき、例えばベンゾイルパーオキシド、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス-(*t*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、*n*-ブチル-4, 4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジー(*t*-ブチルオキシ)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジー-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-*t*-ブチルパーオキシヘキシン等が用いられる。有機過酸化化物は、共重合体100重量部に対して、0.5~10重量部、好ましくは1~5重量部配合すればよい。

【0014】また、本発明では、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合\*

\*体、四フッ化エチレン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン-パーフロロメチルビニルエーテル共重合体100重量部に対して、さらに四フッ化エチレン樹脂0.5~30重量部を配合すれば、さらに耐酸素プラズマ性および耐ハロゲンプラズマ性が向上する。用いることができる四フッ化エチレン樹脂としては、特に制限はなく公知の材料が適用できる。四フッ化エチレン樹脂の配合量が0.5重量部未満であると、耐酸素プラズマ性および耐ハロゲンプラズマ性の改善効果が少なく、30重量部を越えると、引張強さ、伸びなどの機械的特性が低下する傾向にある。したがって、好ましい配合量は、1~20重量部である。

【0015】本発明では、硫酸バリウム以外の無機物を1重量部以下にせしめた組成物とすることが重要である。これはプラズマ照射により当該シールからの金属酸化物の飛散を抑制し、上記したように半導体製造装置内部を汚染しないという理由からである。

【0016】本発明における半導体製造装置用シールは、圧縮成形、押出成形等の公知の方法によって成形し、公知の方法により加硫すればよい。

【0017】以下に、発明の実施例、比較例について説明する。表1に示した配合組成物をニーダー及びオープンロールにて混練し、165℃で10分間プレス加硫してOリング成形した後、さらに200℃で4時間の2次加硫を行なった。このOリングを下記方法での各特性試験を行い結果を表1に記した。

【0018】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体							100	
フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体	100	100	100	100	100	100		
フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン-パーフロロメチルビニルエーテル共重合体								100
酸化マグネシウム								
水酸化カルシウム								
硫酸バリウム	50	60	80	100	60	60	60	80
四ふっ化エチレン樹脂					10	20		
シリカ								
酸化チタン								
カーボン								
ポリオール加硫剤(ビスフェノールA)								
パーオキサイド(パーヘキ25B)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TAIO(加硫助剤)	4	4	4	4	4	4	4	4
耐酸素プラズマ性[質量減少率(%)]	18.0	17.5	14.7	11.2	15.1	12.1	12.3	10.5
耐CF4プラズマ性[質量減少率(%)]	9.5	9.5	9.1	8.5	9.2	8.1	10.5	7
ガス透過性(Pa・m <sup>3</sup> /s)	3.5×10 <sup>-9</sup>	3.6×10 <sup>-9</sup>	8.8×10 <sup>-9</sup>	7.3×10 <sup>-9</sup>	5.6×10 <sup>-9</sup>	8.6×10 <sup>-9</sup>	3.8×10 <sup>-9</sup>	4.8×10 <sup>-9</sup>
圧縮永久歪み(200℃×70時間)	21	20	20	20	22	26	28	22

【0019】また、比較例については、配合組成、及び \* 【0020】  
各特性試験の結果を表2に記した。 \* 【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
フ化ビニリデン-六フ化プロピレン 共重合体	100		100	100	
フ化ビニリデン-六フ化プロピレン -四フ化エチレン共重合体		100			100
フ化ビニリデン-四フ化エチレン- パーフロロビニルエーテル共重合体					
酸化マグネシウム				3	
水酸化カルシウム				6	
硫酸バリウム					30
四ふっ化エチレン樹脂					
シリカ	10	10			
酸化チタン			20		
カーボン				20	
ポリオール加硫剤(ビスフェノールAF)				1.5	
パーオキサイド(パーヘキサ25B)	1.5	1.5	1.5		1.5
TAIC(加硫助剤)	4	4	4		4
耐酸素プラズマ性[質量減少率 (%)]	27.6	49.6	25.5	34.2	22.5
耐CF <sub>4</sub> プラズマ性[質量減少率 (%)]	12.8	12.3	13.5	9.2	9
ガス透過性 (Pa・m <sup>3</sup> /s)	3.5×10 <sup>-9</sup>	7.1×10 <sup>-9</sup>	3.4×10 <sup>-9</sup>	7.6×10 <sup>-9</sup>	3.6×10 <sup>-9</sup>
圧縮永久歪み(200℃×70時間)	40	31	32	15	21

### 【0021】1) 耐酸素プラズマ性

上記方法で作成したリングを下記のプラズマ照射条件下に暴露し、その前後の質量変化を調べた。

〔プラズマ照射条件〕圧力200Pa、出力300W、照射時間2時間、流量100ml/min。

### 2) 耐ガス透過性

上記方法で作成したリングの耐ガス透過性を下記の方法にて調べた。

フッド法：フランジにリングを組み込み、フランジにポリ袋をかぶせ、袋内にヘリウムガスを充満させ、シールを透過したヘリウムガスをヘリウムリーディテクタを用いて測定した。

### 3) 圧縮永久歪み

上記方法で作成したリングを200℃で70時間加熱した後、ASTMD1414により圧縮永久歪みを測定

した。

### 【0022】

【発明の効果】本発明によれば、耐酸素プラズマ性、耐ハロゲンプラズマ性、ガス透過性、シール性に優れた半導体製造装置用シールを提供することができる。また、四フッ化エチレン樹脂を配合すれば、さらに耐酸素プラズマ性が向上する。

【0023】したがって、本発明のシールを用いれば、酸素、ハロゲンプラズマに対して優れた安定性を有するため、該条件下であっても、該シールの劣化によって発生する異物が半導体基板のシリコンウェハーに付着せず、異物付着による不良半導体製品が減少する。また、シールの長寿命化が図れたため、シールのメンテナンスが軽減する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA04 AA24 AB12 AD06 AE05  
4J002 BD141 BD161 DG056 EK007  
EK037 EK047 EK057 EK067  
FD147 FD206 GJ02  
4J040 DC091 DC092 HA256 HB41  
LA06 LA07 NA20  
4J100 AC24P AC26R AC27Q CA04  
CA05 JA28 JA46

This Page Blank (uspto)  
BEST AVAILABLE COPY